

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-273675

(43)公開日 平成8年(1996)10月18日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/86		H 0 1 M	4/86 T
	4/88			4/88 T
	8/02			8/02 E
	8/12			8/12

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平7-76215

(22)出願日 平成7年(1995)3月31日

(71)出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

(72)発明者 南上 英博

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72)発明者 秋山 雅英

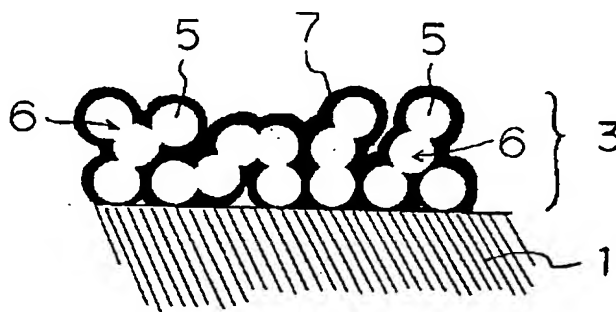
鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(54)【発明の名称】 燃料電池セル

(57)【要約】

【構成】空気極層2と燃料極層3との間にジルコニア質固体電解質1を介在させてなる燃料電池セルにおいて、燃料極層3が、ジルコニア粒子5を骨格6とする多孔質体からなり、その骨格6表面にNi、Co、Mnのうちの少なくとも1種の金属層7をメッキ等により形成する。また、燃料極層3を、前述の金属が充填された空孔を分散含有するジルコニア層により構成する。

【効果】ジルコニアと金属との複合材料からなる燃料極層において、燃料極層の形成時および発電時における金属の凝集を抑制して燃料極層の活性が低下するのを防止し、長期にわたり安定した発電性能を発揮することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 空気極層と燃料極層との間にジルコニア質固体電解質を介在させてなる燃料電池セルにおいて、前記燃料極層が、ジルコニア粒子を骨格とする多孔質体からなり、該骨格表面にニッケル、コバルト、マンガンのうちの少なくとも1種の金属層が形成されてなることを特徴とする燃料電池セル。

【請求項2】 空気極層と燃料極層との間にジルコニア質固体電解質を介在させてなる燃料電池セルにおいて、前記燃料極層が、空孔を分散含有するジルコニア層からなり、該空孔内にニッケル、コバルト、マンガンのうち少なくとも1種の金属が充填されてなることを特徴とする燃料電池セル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、固体電解質と空気極層と燃料極層を具備する燃料電池セルに関するものである。

【0002】

【従来技術】 近年、燃料電池セルは、これまでの水力発電、火力発電、原子力発電に代わる次世代の発電システムとして注目され、さかんに研究開発が進められている。

【0003】 この燃料電池セルの1つに固体電解質型燃料電池セルが知られているが、この燃料電池セルは、安定化ジルコニアからなる固体電解質の一方の面に LaMnO_3 系材料からなる空気極層が、他方の面に Ni と安定化ジルコニアの複合体からなる燃料極層が形成された積層構造からなり、その構造としては、円筒型あるいは平板型が知られている。

【0004】 一般に、 Ni と安定化ジルコニアからなる燃料極層は、 Ni 粉末、あるいは NiO 粉末と安定化ジルコニア粉末を混合し、これを溶剤に懸濁させてスラリーを調製し、このスラリーをジルコニア質固体電解質の表面に塗布し焼成して形成されている。

【0005】

【発明が解決しようとする問題点】 しかしながら、従来の燃料極層の形成によれば、 Ni 粒子あるいは NiO 粒子と ZrO_2 粒子との単純混合であるため、 Ni 粒子の分散状態が悪く、還元雰囲気中で焼成した時、あるいは発電時に Ni 粒子が凝集し燃料極層の活性が低下するという問題があった。

【0006】

【問題点を解決するための手段】 本発明者は、上記の問題に対して検討を重ねた結果、一旦 ZrO_2 からなる多孔質の骨格を形成した後、その空隙に Ni メッキや、 Ni を充填することにより、 Ni の分散性を高め、凝集を防止し性能に優れた燃料極層が形成されることを見だし、本発明に至った。

【0007】 即ち、本発明の燃料電池セルは、空気極層

と燃料極層との間にジルコニア質固体電解質を介在させてなる燃料電池セルにおいて、前記燃料極層が、ジルコニア粒子を骨格とする多孔質体からなり、該骨格表面にニッケル、コバルト、マンガンのうちの少なくとも1種の金属層が形成されてなること、あるいは前記燃料極層が、空孔を分散含有するジルコニア層からなり、該空孔内にニッケル、コバルト、マンガンのうち少なくとも1種の金属が充填されてなることを特徴とするものである。

【0008】 以下、図面を参照しながら、本発明を詳述する。図1は、本発明の燃料電池セルの典型的な構造として、平板型燃料電池セルの構造を示す図である。本発明の燃料電池セルは、図1に示すように、ジルコニア質固体電解質1の一方の面に LaMnO_3 などの空気極層2と他方の面にはジルコニアと金属との複合体からなる燃料極層3が形成されている。固体電解質および燃料極層の一分成分であるジルコニアは、いずれもイットリア (Y_2O_3) などの安定化材を3~15モル%の割合で含み、この安定化材によって完全安定化または部分安定化されており、立方晶 ZrO_2 および/または正方晶 ZrO_2 を主として、場合により少量の単斜晶 ZrO_2 を含有する。この燃料極層中のジルコニアは望ましくは、固体電解質を構成するジルコニアと同組成であるのがよい。また、この単セルは、 LaCrO_3 などのセパレータ4によりセル間が接続されることで電力が集電される。また、燃料極層中の一分成分である金属としては、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、マンガン (Mn) のうちの少なくとも1種が採用される。

【0009】 本発明は、特に燃料極層に特徴を有するのであり、図2はその一例を示すものである。図2によれば、固体電解質1の表面に形成される燃料極層3は、ジルコニア粒子5を骨格6とする多孔質体により構成され、且つその骨格6の表面にはニッケル (Ni)、コバルト (Co)、マンガン (Mn) のうちの少なくとも1種の金属層7が形成されている。この燃料極層3は、発電時に燃料である水素ガスを固体電解質に供給するためにガス透過性を有することが必要である。従って金属層7は、骨格6の表層のみに形成され、空隙を有することが必要であり、この場合の燃料極層3は、開気孔率が10~70%程度であることが望ましい。また、骨格6を形成するジルコニア粒子5は、平均粒径が0.5~50 μm であり、さらに金属層7の厚みは0.5~100 μm 、特に5~20 μm 程度であることが望ましい。

【0010】 このような燃料極層を形成するには、例えば、平均粒径が0.5~50 μm 、特に3~10 μm のジルコニア粒子 (安定化材により安定化されたもの) に溶剤および有機樹脂を添加混合してスラリーを調製する。そして、このスラリーを固体電解質1の表面にスラリーコート法、スクリーン印刷法などの手法により焼結後の厚みが前述した厚みになるように塗布し、大気など

の酸化性雰囲気中で焼成する。この時の焼成は、 ZrO_2 粒子により緻密化することなく、多孔質体となるように焼成温度および時間を設定することが必要である。従って、焼成は $1200\sim 1600^\circ\text{C}$ 、特に $1300\sim 1550^\circ\text{C}$ の温度で $1\sim 20$ 時間、特に $2\sim 10$ 時間行うことが望ましい。つまり、焼成温度が 1200°C 未満では固体電解質との接合が不十分となり、 1600°C を超えると ZrO_2 の焼結が進行して緻密化してしまうためである。その後、その多孔質ジルコニア層に対して、例えば無電解メッキ法、スパッタ法等によってNi、Co、Mnなどの金属層を形成することができる。あるいは、Ni等の無電解メッキ法により ZrO_2 粒子に所定の厚みに被覆した後、スラリーコート法、スクリーン印刷法により形成してもよい。

【0011】図3は、本発明における燃料極層の他の実施例を示す図である。図3によれば、固体電解質1の表面に、外部と導通状態にあるポア8を均一に分散含有する安定化ジルコニアからなる多孔質層が形成され、そのポア8中にNi、Co、Mnのうちの少なくとも1種の金属9が充填されて燃料極層3が構成される。

【0012】かかる構成の燃料極層におけるポア8は、燃料極層中に $5\sim 70$ 体積%の比率で存在することが望ましく、そのポア径は平均で $1\sim 50\mu\text{m}$ が望ましい。これは、ポア量が5体積%より少ないと本発明による効果が得られず、70体積%を超えるとポア同士がつながってしまうためである。また、金属を充填するポアの径が $1\mu\text{m}$ より小さいと金属がポア内に十分に充填されない。また $50\mu\text{m}$ より大きいと還元雰囲気中での焼成あるいは発電時にNi粒子が凝集し本発明による効果が得られないという問題がある。また、ポアを含有する燃料極層の厚みは $2\sim 100\mu\text{m}$ 、特に $2\sim 30\mu\text{m}$ が望ましい。

【0013】なお、ポア中には前述の金属以外に Y_2O_3 、 Yb_2O_3 を含む安定化ジルコニア、 CeO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 、 $MgAl_2O_4$ 等を金属とともに充填することもできる。その場合、充填剤のうち金属成分は40体積%以上、特に80体積%以上であることが望ましく、40体積%を下回ると電気伝導度が低下し電極性能が悪くなる。

【0014】このような図3に示したような燃料極層は、例えば、固体電解質の表面にポア材を最終的なポア量が前述したような範囲になるように添加しスラリーを調製し、このスラリーを固体電解質あるいは固体電解質成形体の表面に塗布する。

【0015】このスラリー中のポア材としては、ポリエチレン、ポリエステル、セルロースあるいはもみがら等よりなり、その粒径は平均で $1\sim 50\mu\text{m}$ 、好ましくは $2\sim 20\mu\text{m}$ であり、 $1\mu\text{m}$ 未満ではポア内に金属が完全に含浸できず、 $20\mu\text{m}$ を超えるとポア中の金属が移動し凝集するため望ましくない。

【0016】また、固体電解質あるいは固体電解質成形体へのスラリーの塗布は、焼成後において $2\sim 100\mu\text{m}$ の厚み、好ましくは $2\sim 30\mu\text{m}$ の厚みとなるように塗布する。これは、 $2\mu\text{m}$ 未満では空孔を有する燃料極層が作製できず、 $100\mu\text{m}$ を超えると金属を十分に充填することができない。

【0017】上記のようにしてポア材を含むスラリーを塗布した後、 $1200\sim 1600^\circ\text{C}$ 、好ましくは $1300\sim 1550^\circ\text{C}$ の酸化性雰囲気中で $1\sim 20$ 時間、好ましくは $2\sim 10$ 時間焼成する。この時の焼成温度が 1200°C 未満では固体電解質として必要な緻密性が得られず、 1600°C を超えるとジルコニアが粒成長し強度が劣化する傾向にある。この焼成によりポア材は消失しポアが残存する。

【0018】次に、例えば、Ni、Co、Mn等の金属粉末を含むスラリー、あるいはこれらの金属以外に Y_2O_3 、 Yb_2O_3 を含む安定化ジルコニア、 CeO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 、 $MgAl_2O_4$ 等を混合してスラリーを調製し、このスラリーをポアが存在する固体電解質表面に供給するか、Ni、Mn、Coの無機塩の水溶液あるいは有機塩の溶液に含浸し熱処理して金属に変換させて金属をポア中に充填させるか、あるいは無電解メッキ法、電解めっき法により金属をポア中に充填させてもよい。本発明における骨格を形成するジルコニアは、 $3\sim 20$ モル%の Y_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Gd_2O_3 等を含むことが好ましい。

【0019】なお、本発明の燃料電池セルの燃料極層としては、上記図2および図3の構成の他に、図2および図3の方法を組み合わせ、前述したような方法で表層部にNi、Co、Mnのうちの少なくとも1種の金属が充填されたジルコニア質固体電解質の表面に、前述したようなジルコニア粒子を骨格とする多孔質体の表面にNiメッキ層が形成された層を積層して燃料極層を形成することもできる。

【0020】また、本発明によれば、金属が充填されたポアを含有する燃料極の表面には、さらに所望によりNiO粉末、あるいはNi粉末と安定化 ZrO_2 粉末との混合物からなるペーストを塗布し、場合によってはこれを焼き付けをおこない厚み $10\sim 300\mu\text{m}$ の多孔質の燃料極層を形成してもよい。

【0021】

【作用】本発明における燃料極層は、従来のジルコニアとニッケルとの単純混合、焼成によるものでなく、Ni、Co、Mnのうちの少なくとも1種の金属が、燃料極層中のジルコニア粒子の表面にメッキ、あるいは金属粒子、金属の無機塩、有機塩の熱処理により固定されたり、空孔内に充填されて固定化されるために、従来のように、焼成時あるいは発電時に金属が凝集することがなく、均一な分散状態を維持することができる。その結果、焼成あるいは発電作動時に燃料極層の活性が低下す

ることがなく、安定した発電性能を維持することができる。

【0022】

【実施例】

実施例 1

平均粒径が $10\mu\text{m}$ のジルコニア粒子（8モル% Y_2O_3 含有）をエチレングリコール中に懸濁させてスラリーを調製した。得られたスラリーを厚みが約 $300\mu\text{m}$ の 8モル% Y_2O_3 含有ジルコニア質の緻密な固体電解質にスクリーン印刷法で膜厚 $50\mu\text{m}$ で印刷した。形成された膜を 1500°C で 5 時間大気中で焼成し、開気孔率が 50% の多孔質層を形成した。

【0023】次いで、固体電解質の多孔質層が形成されていない他方の面に $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 粉末を $30\mu\text{m}$ の厚みで塗布して 1200°C で 2 時間焼き付けた。この空気極層をマスキングテープで被覆し、多孔質層が形成された面をアルコール洗浄した後、市販の無電解ニッケルメッキ液に 70°C で 30 分間浸漬して膜厚 $5\mu\text{m}$ の均一な Ni メッキ膜を施した。その結果、燃料極層は図 2 に示すような構造を呈していた。

【0024】この燃料電池セルを用い、燃料極層側に水素ガス、空気極側に酸素ガスを流し、 1000°C で 300 時間の発電試験を行った結果、初期の出力密度が $0.35\text{W}/\text{cm}^2$ であるのに対して、300 時間経過後でも燃料極において Ni 金属の凝集は観察されず、 $0.33\text{W}/\text{cm}^2$ とほとんど変化は見られなかった。

【0025】また、Ni にかわり、無電解メッキ法により他の金属を同様にしてメッキした場合の初期出力および 300 時間経過後の出力を表 1 に示した。

【0026】

【表 1】

メッキ層組成 (原子比率)	出力密度 (W/cm^2)	
	初 期	300 時間後
Co	0.33	0.31
Mn	0.32	0.30
Ni:Co = 90:10	0.34	0.33
Ni:Mn = 50:50	0.33	0.30
Mn:Co = 50:50	0.32	0.29

【0027】表 1 の結果からも明らかなように、いずれも Ni メッキを施した場合とほとんど同様な結果であり、300 時間経過後も出力の低下は小さいものであった。

【0028】実施例 2

ドクターブレード法により得られた 8モル% Y_2O_3 含有ジルコニア質シート状成形体に、平均粒径が $10\mu\text{m}$ のポリエステル製球状ボア剤を 50 体積%となる量で添

加した 8モル% Y_2O_3 含有ジルコニアのテルピネオールのスラリーをスクリーン印刷により塗布した。これを大気中 1400°C で 5 時間焼成し相対密度 98% の固体電解質を得た。また、固体電解質表面のボア含有層中には 40 体積% のボアを含んでいた。この時のボア含有層の厚みは $40\mu\text{m}$ 、固体電解質の厚みは $200\mu\text{m}$ であり、ボアの平均径は $8\mu\text{m}$ であった。

【0029】ボアを有する層の反対側に空気極材料である $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 粉末を $30\mu\text{m}$ 塗布し 1200°C で 2 時間焼き付けた。この空気極層をマスキングテープで被覆し、Ni 含有量が 99% 以上の市販の無電解メッキ液を用いて 70°C で 30 分間メッキ処理をおこなった。金属顕微鏡によりボア内部に金属が 90 体積% 以上充填されていることを確認した。さらに、Ni 粉末と 8モル% の Y_2O_3 を含む安定化 ZrO_2 粉末とを 6:4 で混合した混合物によりペーストを作製し、これをスクリーン印刷法で $30\mu\text{m}$ の厚みで塗布し乾燥した。この金属を充填した面を燃料極として、空気極側に酸素ガス、燃料極側に水素ガスを導入し 1000°C で 300 時間の発電試験をおこなった。その結果、初期の出力密度が $0.36\text{W}/\text{cm}^2$ 、300 時間後では $0.35\text{W}/\text{cm}^2$ とほとんど変化は見られなかった。

【0030】これと Ni メッキにかわり、表 2 の金属を同様にしてボア中に充填を行う以外は同様にしてセルを作製し発電試験をおこなった。その結果を表 2 に示した。

【0031】

【表 2】

メッキ層組成 (原子比率)	出力密度 (W/cm^2)	
	初 期	300 時間後
Co	0.35	0.33
Mn	0.34	0.32
Ni:Co = 90:10	0.36	0.35
Ni:Mn = 50:50	0.34	0.33
Mn:Co = 50:50	0.33	0.31

【0032】表 2 の結果からも明らかなように、いずれも Ni メッキを施した場合とほとんど同様な結果であり、300 時間経過後も出力の低下は小さいものであった。

【0033】実施例 3

ドクターブレード法により得られた 8モル% Y_2O_3 含有ジルコニア質シート状成形体に、平均粒径が $6\mu\text{m}$ のポリエステル製球状ボア剤を 25 体積% 添加した 8モル% Y_2O_3 含有ジルコニアのテルピネオールのスラリーをスクリーン印刷により塗布した。更に、平均粒径 $10\mu\text{m}$ の 8モル% Y_2O_3 含有ジルコニア粒子をエチレン

グリコール中に懸濁させたスラリーをスクリーン印刷法により塗布した。この成形体を大気中1400℃で5時間焼成して相対密度98%の固体電解質を得た。この時、固体電解質表面のポア含有層の厚みは20 μ m、ジルコニア粒子からなる多孔質層の厚みは30 μ mであった。なお、ポア含有層と多孔質層全体の開気孔率は40%であった。

【0034】この固体電解質のポアを有する層および多孔質層の形成面の反対側に空気極材料である $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 粉末を30 μ m塗布し1200℃で2時間焼き付けた。この空気極層をマスキングテープで被覆し、平均粒径0.2 μ mのニッケル金属をトルエン中に懸濁させたスラリーに浸漬して塗布し乾燥した後、還元雰囲気中1000℃で熱処理した結果、顕微鏡写真での観察によればポアの90体積%以上にNiが充填されており、また、多孔質層中のジルコニア粒子の骨格の表面にもNi層が3 μ mの厚みで形成されていた。

【0035】このNi金属を施した面を燃料極として、空気極側に酸素ガス、燃料極側に水素ガスを導入し1000℃で300時間の発電試験をおこなった。その結果、初期の出力密度が0.36W/cm²、300時間後では0.35W/cm²とほとんど変化は見られなかった。

【0036】比較例
ドクターブレード法により作製した8モル% Y_2O_3 含有ジルコニア状成形体を焼成して相対密度98%、厚み100 μ mの固体電解質板を作製した。この固体電解質板の片方の面に30 μ mの厚みに80重量%のNiOと、20重量%の8モル% Y_2O_3 含有のジルコニアの混合粉末のスラリーを塗布し、1400℃で2時間焼き付け燃料極層を形成した。その後、他方の面に $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 粉末を30 μ mの厚みで塗布し、12

00℃で2時間焼き付けで空気極層を形成した。

【0037】そして、空気極層側に酸素ガス、燃料極側に水素ガスを流し、1000℃で300時間の発電試験をおこなった。その結果、初期出力密度が0.35W/cm²であり、300時間後では0.22W/cm²と37%の出力低下が見られた。また、300時間経過後の燃料極層を電子顕微鏡で観察した結果、Niが凝集しジルコニア中に偏在していた。

【0038】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の燃料電池セルは、ジルコニアとニッケルとの複合材料からなる燃料極層において、燃料極層の形成時および発電時におけるニッケルの凝集を抑制して燃料極層の活性が低下するのを防止し、長期にわたり安定した発電性能を発揮することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】平板型燃料電池セルの構造を示す図である。

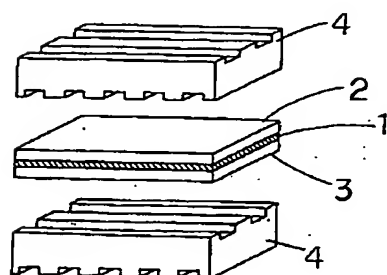
【図2】本発明における燃料極層の構造を説明するための図である。

【図3】本発明における燃料極層の他の構造を説明するための図である。

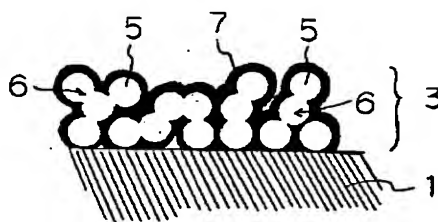
【符号の説明】

- 1 固体電解質
- 2 空気極層
- 3 燃料極層
- 4 セパレータ
- 5 ジルコニア粒子
- 6 骨格
- 7 金属層
- 8 ポア
- 9 金属

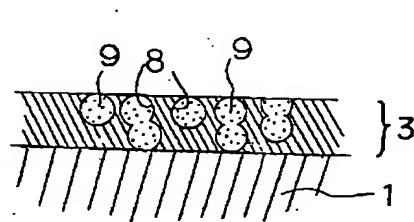
【図1】



【図2】



【図3】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-273675

(43)Date of publication of application : 18.10.1996

(51)Int.Cl.

H01M 4/86

H01M 4/88

H01M 8/02

H01M 8/12

(21)Application number : 07-076215

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 31.03.1995

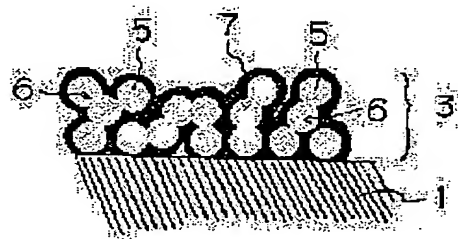
(72)Inventor : NANJIYOU HIDEHIRO
AKIYAMA MASAhide

(54) CELL OF FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To exhibit stable power generating performance over a long period of time by preventing the deterioration of activity of a fuel electrode layer by restraining coagulation of metal at forming time and power generating time of the fuel electrode layer in the fuel electrode layer composed of a composite material of zirconia and metal.

CONSTITUTION: In a cell of a fuel cell formed by interposing zirconia solid electrolyte 1 between an air electrode layer 2 and a fuel electrode layer 3, the fuel electrode layer 3 is composed of a porous body using zirconia particles 5 as a skeleton 6, and a metallic layer 7 of at least one kind among Ni, Co and Mn is formed on a surface of its skeleton 6 by plating or the like. The fuel electrode layer 3 is composed of a zirconia layer dispersively containing pores in which the metal is filled.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3323029

[Date of registration] 28.06.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the fuel cell cell possessing a solid electrolyte, an air electrode layer, and a fuel electrode layer.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, a fuel cell cell attracts attention as a next-generation generation-of-electrical-energy system which replaces old water-power generation, a thermal power station, and nuclear electric power generation, and researches and developments are furthered briskly.

[0003] It is LaMnO₃ to one field of the solid electrolyte with which this fuel cell cell consists of fully stabilized zirconia although the solid oxide fuel cell cell is known by one of the fuel cell cell of this. The air electrode layer which consists of a system ingredient consists of a laminated structure by which the fuel electrode layer which consists of nickel and complex of fully stabilized zirconia was formed in the field of another side, and cylindrical or a monotonous mold is known as that structure.

[0004] Generally, the fuel electrode layer which consists of nickel and fully stabilized zirconia mixes nickel powder or NiO powder, and fully-stabilized-zirconia powder, makes a solvent suspend this, prepares a slurry, it applies this slurry to the front face of the nature solid electrolyte of a zirconia, calcinates it, and is formed.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, according to formation of the conventional fuel electrode layer, it is nickel particle or a NiO particle, and ZrO₂. Since it was simple mixing with a particle, the distributed condition of nickel particle was bad, and when it calcinated in reducing atmosphere, there was a problem that nickel particle condensed and the activity of a fuel electrode layer fell at the time of a generation of electrical energy.

[0006]

[Means for Solving the Problem] the result to which this invention persons repeated examination to the above-mentioned problem -- once -- ZrO₂ from -- after forming the frame of the becoming porosity, the dispersibility of nickel was raised by being filled up with nickel plating and nickel in the opening, and it found out that the fuel electrode layer which prevented condensation and was excellent in the engine performance was formed, and resulted in this invention.

[0007] Namely, the fuel cell cell of this invention is set in the fuel cell cell which makes the nature solid electrolyte of a zirconia come to intervene between an air electrode layer and a fuel electrode layer. Said fuel electrode layer consists of a porous body which makes a zirconia particle a frame, and it comes to form at least one sort of metal layers of nickel, cobalt, and the manganese in this frame front face. Or said fuel electrode layer consists of a zirconia layer which carries out distributed content of the hole, and it is characterized by coming to fill up at least one sort of metals among nickel, cobalt, and manganese in this hole.

[0008] Hereafter, this invention is explained in full detail, referring to a drawing. Drawing 1 is drawing showing the structure of a monotonous mold fuel cell cell as typical structure of the fuel cell cell of this invention. the fuel cell cell of this invention is shown in drawing 1 -- as -- one

field of the nature solid electrolyte 1 of a zirconia -- LaMnO₃ etc. -- the fuel electrode layer 3 which consists of complex of a zirconia and a metal is formed in the field of an air electrode layer 2 and another side. the zirconia which are a solid electrolyte and one component of a fuel electrode layer -- each -- stabilization material, such as yttria (Y₂O₃), -- 3-15-mol % -- comparatively -- coming out -- containing -- this stabilization material -- full stabilization -- or partial stabilization is carried out -- having -- **** -- a cubic -- ZrO₂ And/or, tetragonal ZrO₂ mainly -- a case -- a little monoclinic system -- ZrO₂ It contains. As for the zirconia in this fuel electrode layer, it is good desirably that it is the zirconia and this presentation which constitute a solid electrolyte. moreover, this single cel -- LaCrO₃ etc. -- power is collected by between cels being connected with a separator 4. Moreover, as a metal which is one component in a fuel electrode layer, at least one sort in nickel (nickel), cobalt (Co), and manganese (Mn) is adopted. [0009] Especially this invention has the description in a fuel electrode layer, and drawing 2 shows the example. According to drawing 2, the fuel electrode layer 3 formed in the front face of a solid electrolyte 1 is constituted by the porous body which makes the zirconia particle 5 a frame 6, and at least one sort of metal layers 7 of nickel (nickel), cobalt (Co), and the manganese (Mn) are formed in the front face of the frame 6. This fuel electrode layer 3 needs to have gas permeability, in order to supply the hydrogen gas which is a fuel to a solid electrolyte at the time of a generation of electrical energy. Therefore, the metal layer 7 needs to be formed only in the surface of a frame 6 and to have an opening, and it is [the fuel electrode layer 3 in this case] desirable for the rate of an open pore to be about 10 - 70%. Moreover, mean particle diameter is 0.5-50 micrometers, and, as for especially the thickness of the metal layer 7, it is [the zirconia particle 5 which forms a frame 6] still more desirable that it is about 5-20 micrometers 0.5-100 micrometers.

[0010] In order to form such a fuel electrode layer, especially, a mean diameter carries out addition mixing of a solvent and the organic resin at the zirconia particle (what was stabilized by stabilization material) which is 3-10 micrometers, and prepares 0.5-50 micrometers of slurries. And it applies so that it may become the thickness to which the thickness after sintering mentioned this slurry above by technique, such as the slurry coat method and screen printing, on the front face of a solid electrolyte 1, and it calcinates in oxidizing atmospheres, such as atmospheric air. Baking at this time is ZrO₂. It is required to set up burning temperature and time amount so that it may become a porous body, without carrying out eburnation by the particle. Therefore, it is desirable to perform especially baking especially at the temperature of 1300-1550 degrees C for 2 to 10 hours 1200-1600 degrees C for 1 to 20 hours. That is, it is ZrO₂, when it becomes insufficient [less than 1200 degrees C] joining burning temperature to a solid electrolyte and it exceeds 1600 degrees C. Sintering advances and it is for carrying out eburnation. Then, as opposed to the porosity zirconia layer, metal layers, such as nickel, Co, and Mn, can be formed by the electroless deposition method, a spatter, etc. Or it is ZrO₂ by electroless deposition methods, such as nickel. After covering to a particle at predetermined thickness, you may form with the slurry coat method and screen printing.

[0011] Drawing 3 is drawing showing other examples of the fuel electrode layer in this invention. According to drawing 3, the porous layer which consists of fully stabilized zirconia which carries out distributed content of the pore 8 in the exterior and switch-on at homogeneity is formed in the front face of a solid electrolyte 1, it fills up with at least one sort of metals 9 of nickel, Co, and Mn into the pore 8, and a fuel electrode layer 3 is constituted.

[0012] As for the pore 8 in the fuel electrode layer of this configuration, it is desirable to exist by the ratio of 5 - 70 volume % in a fuel electrode layer, and its 1-50 micrometers are [the diameter of pore / on an average] desirable. This is because pores are connected, when the effectiveness by this invention will not be acquired if there are few amounts of pores than 5 volume %, but 70 volume % is exceeded. Moreover, if the path of the pore filled up with a metal is smaller than 1 micrometer, it will not fully fill up with a metal in pore. Moreover, when larger than 50 micrometers, nickel particle condenses at the time of baking in reducing atmosphere, or a generation of electrical energy, and there is a problem that the effectiveness by this invention is not acquired. Moreover, especially the thickness of the fuel electrode layer containing pore has desirable 2-30 micrometers 2-100 micrometers.

[0013] in addition, except for the metal of the above-mentioned [inside / or pore] -- Y2 O3 and Yb 2O3 The included fully stabilized zirconia, CeO2, MgO, aluminum 2O3, and MgAl 2O4 etc. -- it can also be filled up with a metal. In that case, among bulking agents, if it is desirable that it is more than 80 volume % more than 40 volume % as for especially a metal component and it is less than 40 volume %, electrical conductivity will fall and the electrode engine performance will worsen.

[0014] It adds so that it may become the range in which the final amount of pores mentioned pore material above on the surface of the solid electrolyte, and a fuel electrode layer as shown in such drawing 3 prepares a slurry, and applies this slurry to the front face of a solid electrolyte or a solid electrolyte Plastic solid.

[0015] As pore material in this slurry, polyethylene, polyester, a cellulose, or since the metal in pore will move and it will condense if rub, consist of ** and others etc., 1-50 micrometers of that particle size are 2-20 micrometers preferably on an average, and a metal cannot sink in completely into pore in less than 1 micrometer but it exceeds 20 micrometers, it is not desirable.

[0016] moreover, spreading of the slurry to a solid electrolyte or a solid electrolyte Plastic solid -- after baking -- setting -- the thickness of 2-100 micrometers -- it applies so that it may become the thickness of 2-30 micrometers preferably. This cannot produce the fuel electrode layer which has a hole, and if it exceeds 100 micrometers, it cannot fully fill up a metal with less than 2 micrometers.

[0017] After applying the slurry which contains pore material as mentioned above, 1200-1600 degrees C is preferably calcinated in a 1300-1550-degree C oxidizing atmosphere for 2 to 10 hours for 1 to 20 hours. When compactness required of less than 1200 degrees C as a solid electrolyte is not obtained but the burning temperature at this time exceeds 1600 degrees C, it is in the inclination for a zirconia to carry out grain growth and for reinforcement to deteriorate. Pore material disappears by this baking and pore remains.

[0018] For example, in addition to the slurries containing metal powder, such as nickel, Co, and Mn, or these metals, next, Y2 O3, Yb 2O3 The included fully stabilized zirconia, CeO2, MgO, and aluminum 2O3, MgAl 2O4 etc. -- it mixing, and a slurry being prepared and whether this slurry is supplied to the solid electrolyte front face on which pore exists It sinks in and heat-treats in the water solution of the mineral salt of nickel, Mn, and Co, or the solution of organic salt, and you may make it change into a metal, and may make it filled up with a metal into pore, or may make it filled up with a metal into pore by the electroless deposition method and the electrolysis galvanizing method. the zirconia which forms the frame in this invention -- Y2 O3 [3-20 mol %], Yb 2O3, and Gd 2O3 etc. -- containing is desirable.

[0019] in addition, as a fuel electrode layer of the fuel cell cel of this invention The approach of drawing 2 and drawing 3 other than the configuration of above-mentioned drawing 2 and drawing 3 is combined. The laminating of the layer by which nickel deposit was formed in the front face of the porous body which makes a frame a zirconia particle which was mentioned above can be carried out to the front face of the nature solid electrolyte of a zirconia with which at least one sort of metals of nickel, Co, and Mn were filled up into the surface section with an approach which was mentioned above, and a fuel electrode layer can also be formed in it.

[0020] Moreover, in the front face of the fuel electrode which contains the pore with which the metal was filled up according to this invention, they are NiO powder or nickel powder, and stabilization ZrO2 by request further. The paste which consists of mixture with powder may be applied, this may be burned depending on the case, and the fuel electrode layer of porosity with a thickness of 10-300 micrometers may be formed.

[0021]

[Function] The fuel electrode layer in this invention Simple mixing with the conventional zirconia and nickel, It is not what is depended on baking. At least one sort of metals of nickel, Co, and Mn They are plating or metal particles, metaled mineral salt, and organic salt to the front face of the zirconia particle in a fuel electrode layer. Since heat treatment is fixed, or it fills up in a hole and is fixed Like before, a metal does not condense at the time of baking or a generation of electrical energy, and a uniform distributed condition can be maintained. Consequently, the generation-of-

electrical-energy engine performance which the activity of a fuel electrode layer did not fall at the time of baking or generation-of-electrical-energy actuation, and was stabilized is maintainable.

[0022]

[Example]

Example 1 mean diameter made the zirconia particle (8 mol %Y₂O₃ content) which is 10 micrometers suspend in ethylene glycol, and prepared the slurry. 8 mol %Y₂O₃ whose thickness is about 300 micrometers about the obtained slurry It printed by 50 micrometers of thickness with screen printing to the precise solid electrolyte of the quality of a content zirconia. The formed film was calcinated in 5-hour atmospheric air at 1500 degrees C, and the porous layer whose rate of an open pore is 50% was formed.

[0023] Subsequently, it is La_{0.8} calcium_{0.2} MnO₃ to the field of another side in which the porous layer of a solid electrolyte is not formed. Powder was applied by the thickness of 30 micrometers and it was able to be burned at 1200 degrees C for 2 hours. This air electrode layer was covered with the masking tape, after carrying out alcoholic washing of the field in which the porous layer was formed, it was immersed in commercial electroless-nickel-plating liquid for 30 minutes at 70 degrees C, and uniform nickel plating film of 5 micrometers of thickness was given. Consequently, the fuel electrode layer was presenting structure as shown in drawing 2.

[0024] the result of having performed hydrogen gas to the fuel electrode layer side, and having performed the generation-of-electrical-energy trial of 300 hours for oxygen gas to the air pole side at a sink and 1000 degrees C using this fuel cell cel — early power density — 0.35 W/cm² it is — in a fuel electrode, condensation of nickel metal is observed to a thing also after 300-hour progress — not having — 0.33 W/cm² Change was hardly seen.

[0025] Moreover, it changed to nickel and the initial output at the time of plating other metals similarly by the electroless deposition method and the output after 300-hour progress were shown in Table 1.

[0026]

[Table 1]

メッキ層組成 (原子比率)	出力密度 (W/cm ²)	
	初 期	300 時間後
C o	0 . 3 3	0 . 3 1
M n	0 . 3 2	0 . 3 0
Ni:Co = 80:10	0 . 3 4	0 . 3 3
Ni:Mn = 50:50	0 . 3 3	0 . 3 0
Mn:Co = 50:50	0 . 3 2	0 . 2 9

[0027] It was the almost same result as the case where all perform nickel plating, and, as for the fall of an output, after 300-hour progress was small so that clearly also from the result of Table 1.

[0028] 8 mol %Y₂O₃ obtained by the example 2 doctor blade method 8 mol %Y₂O₃ which added the spherical pore agent made from polyester whose mean particle diameter is 10 micrometers in the amount used as 50 volume % to the nature sheet of content zirconia-like Plastic solid The slurry of the terpeneol of a content zirconia was applied by screen-stencil. This was calcinated at 1400 degrees C among atmospheric air for 5 hours, and the solid electrolyte of 98% of relative density was obtained. Moreover, the pore of 40 volume % was included in the pore content layer on the front face of a solid electrolyte. The thickness of 40 micrometers and a solid electrolyte of the thickness of the pore content layer at this time was 200 micrometers, and the pitch diameter of pore was 8 micrometers.

[0029] La_{0.8} calcium_{0.2} MnO₃ which is an air pole ingredient in the opposite side of the layer which has pore 30 micrometers of powder were applied and it was able to be burned at 1200

degrees C for 2 hours. This air electrode layer was covered with the masking tape, and nickel content performed plating processing for 30 minutes at 70 degrees C using the electroless deposition liquid of 99% or more of marketing. It checked that the interior of pore was filled up with the metal more than 90 volume % by the metaloscope. Furthermore, nickel powder and stabilization ZrO₂ containing Y₂O₃ [eight mol %] The paste was produced with the mixture which mixed powder by 6:4, and this was applied by the thickness of 30 micrometers with screen printing, and it dried. By having used as the fuel electrode the field filled up with this metal, oxygen gas was introduced into the air pole side, hydrogen gas was introduced into the fuel electrode side, and the generation-of-electrical-energy trial of 300 hours was performed at 1000 degrees C. Consequently, early power density is 2 0.35W/cm after 0.36 W/cm² and 300 hours. Change was hardly seen.

[0030] It changed to this and nickel plating, and except the metal of Table 2 being similarly filled up into pore, the cel was produced similarly and the generation-of-electrical-energy trial was performed. The result was shown in Table 2.

[0031]

[Table 2]

メッキ層組成 (原子比率)	出力密度 (W/cm ²)	
	初 期	300 時間後
C o	0 . 3 5	0 . 3 3
M n	0 . 3 4	0 . 3 2
Ni:Co = 80:10	0 . 3 8	0 . 3 5
Ni:Mn = 50:50	0 . 3 4	0 . 3 3
Mn:Co = 50:50	0 . 3 3	0 . 3 1

[0032] It was the almost same result as the case where all perform nickel plating, and, as for the fall of an output, after 300-hour progress was small so that clearly also from the result of Table 2.

[0033] 8 mol %Y₂O₃ obtained by the example 3 doctor blade method 8 mol %Y₂O₃ which did 25 volume % addition of the spherical pore agent made from polyester whose mean particle diameter is 6 micrometers at the nature sheet of content zirconia-like Plastic solid The slurry of the terpeneol of a content zirconia was applied by screen-stencil. Furthermore, 8 mol %Y₂O₃ of 10 micrometers of mean diameters The slurry which made the content zirconia particle suspend in ethylene glycol was applied with screen printing. This Plastic solid was calcinated at 1400 degrees C among atmospheric air for 5 hours, and the solid electrolyte of 98% of relative density was obtained. At this time, the thickness of the porous layer which the thickness of the pore content layer on the front face of a solid electrolyte becomes from 20 micrometers and a zirconia particle was 30 micrometers. In addition, the rate of an open pore of a pore content layer and the whole porous layer was 40%.

[0034] La_{0.8} calcium_{0.2} MnO₃ which is an air pole ingredient in the opposite side of the forming face of the layer which has the pore of this solid electrolyte, and a porous layer 30 micrometers of powder were applied and it was able to be burned at 1200 degrees C for 2 hours. This air electrode layer is covered with a masking tape, after having been immersed in the slurry which made the nickel metal with a mean particle diameter of 0.2 micrometers suspend in toluene, applying and drying, as a result of heat-treating at 1000 degrees C among reducing atmosphere, according to observation with a microphotography, it fills up with nickel more than 90 volume % of pore, and it was formed also in the front face of the frame of the zirconia particle in a porous layer by the thickness whose nickel layer is 3 micrometers.

[0035] By having used as the fuel electrode the field which gave this nickel metal, oxygen gas was introduced into the air pole side, hydrogen gas was introduced into the fuel electrode side,

and the generation-of-electrical-energy trial of 300 hours was performed at 1000 degrees C. Consequently, early power density is 2 0.35W/cm after 0.36 W/cm² and 300 hours. Change was hardly seen.

[0036] 8 mol %Y₂O₃ produced with the example doctor blade method of a comparison The content zirconia-like Plastic solid was calcinated and the solid electrolyte plate with a% [of relative density] of 98 and a thickness of 100 micrometers was produced. It is 80% of the weight of NiO, and 20% of the weight of 8 mol %Y₂O₃ to the thickness of 30 micrometers in the field of one of the two of this solid electrolyte plate. The slurry of the mixed powder of the zirconia of content was applied, it could be burned at 1400 degrees C for 2 hours, and the fuel electrode layer was formed. Then, it is La_{0.8} calcium_{0.2} MnO₃ to the field of another side. Powder was applied by the thickness of 30 micrometers and the air electrode layer was formed by 2 time-amount baking at 1200 degrees C.

[0037] And oxygen gas was performed to the air electrode layer side, and the generation-of-electrical-energy trial of 300 hours was performed for hydrogen gas to the fuel electrode side at a sink and 1000 degrees C. consequently, initial power density — 0.35 W/cm² it is — after 300 hours — 0.22 W/cm² 37% of loss of power was seen. Moreover, as a result of observing the fuel electrode layer after 300-hour progress with an electron microscope, nickel condensed and it was unevenly distributed in the zirconia.

[0038]

[Effect of the Invention] The fuel cell cel of this invention can be set to the fuel electrode layer which consists of composite material of a zirconia and nickel, it can prevent that control condensation of the nickel at the time of formation of a fuel electrode layer, and a generation of electrical energy, and the activity of a fuel electrode layer falls, and the generation-of-electrical-energy engine performance stabilized over the long period of time can be demonstrated as explained in full detail above.

[Translation done.]